

PRODUCTION OF HYDROPHILIC PARTICLE

Patent number: JP2000256574
Publication date: 2000-09-19
Inventor: HORIUCHI TAKAHIRO; MORIMOTO KIYOBUMI;
WAYAKU KENJIRO; YUHARA MASAHIRO
Applicant: SHARP CORP
Classification:
- international: C09B67/14
- european:
Application number: JP19990059034 19990305
Priority number(s):

Abstract of JP2000256574

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production process for hydrophilic particles that can stably hydrophilizing hydrophobic substance in excellent reproducibility and a production process for hydrophilic particles from pigment without occurrence of color change before and after the hydrophilization treatment.

SOLUTION: The apparatus for producing hydrophilic particles is equipped with the sprayer 10 that inject the solution 14 prepared by dissolving the hydrophobic substance in an acidic solution (including at least sulfuric acid and chlorosulfonic acid at a volume ratio of 20/1-1/20) and with the mixing zone 22b in which the liquid particles formed in the sprayer 10 are exposed to super- saturated steam to allow water to condense on the surface of the liquid particles. The hydrophobic substance gets hydrophilic, when it is dissolved in the acidic solution. Super-saturated steam condenses into water particles around the liquid particles and mix with the solution, when it comes into contact with the liquid particles, resultantly the solution is diluted. Consequently the hydrophilic substance dissolved in the acidic solution is precipitated out as the objective hydrophilic particles.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-256574

(P2000-256574A)

(43)公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51)Int.Cl.⁷

C09B 67/14

識別記号

F I

C09B 67/14

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平11-59034

(22)出願日 平成11年3月5日(1999.3.5)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 堀内 貴洋

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 森本 清文

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74)代理人 100080034

弁理士 原 謙三

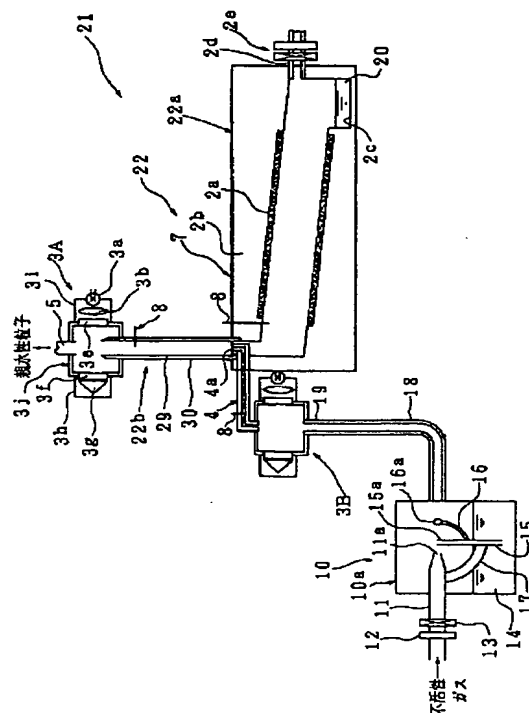
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 親水性粒子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 疎水性物質に対し、安定的かつ再現性良く親水化処理を行うことができる親水性粒子の製造方法、および、親水化付与処理前後で変色を起こすことなく、顔料より親水性粒子を製造する製造方法を提供する。

【解決手段】 親水性粒子の製造装置21は、疎水性物質を酸性液(硫酸とクロロスルホン酸とを少なくとも含み、両者の混合比率が体積比で20:1から1:20の範囲内である溶液)に溶解してなる溶液14を液状粒子にする噴霧装置10と、噴霧装置10で造粒された液状粒子を過飽和水蒸気に曝して液状粒子表面に水を凝縮させる混合部22bとを備える。疎水性物質は、酸性液に溶解することにより親水性が付与される。過飽和水蒸気は、液状粒子と接触すると該液状粒子を核として凝縮して溶液と混合し、該溶液を希釈する。このため、酸性液(溶液)に溶解していた親水性物質が析出して親水性粒子となる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】疎水性物質に親水性を付与すべく、該疎水性物質を酸性液に溶解してなる溶液を粒子状にした後、該粒子を水蒸気を含む蒸気と接触させるとともに、該蒸気の過飽和雰囲気を形成し、該粒子の表面に水を凝縮させる親水性粒子の製造方法において、

上記酸性液が硫酸とクロロスルホン酸とを含んでなり、さらに、前記酸性液における硫酸とクロロスルホン酸との体積比が 20 : 1 から 1 : 20 の範囲内にあることを特徴とする親水性粒子の製造方法。

【請求項 2】上記過飽和雰囲気に占める水蒸気の体積が、10%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の親水性粒子の製造方法。

【請求項 3】上記疎水性物質が顔料であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載の親水性粒子の製造方法。

【請求項 4】上記顔料がアゾ構造を有するものであることを特徴とする請求項 3 記載の親水性粒子の製造方法。

【請求項 5】水蒸気を含む蒸気を断熱膨張することにより、該蒸気の過飽和雰囲気が形成されることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の親水性粒子の製造方法。

【請求項 6】水蒸気を含む蒸気が冷却されることにより、該蒸気の過飽和雰囲気が形成されることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の親水性粒子の製造方法。

【請求項 7】水蒸気を含む蒸気と、該蒸気より低い温度を有する上記粒子とを接触させることにより、該蒸気が冷却されることを特徴とする請求項 6 記載の親水性粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば顔料等の疎水性物質に対し親水性を付与した、親水性粒子の製造方法に関するものである。より詳しくは、特に、疎水性物質に親水性を付与すべく疎水性物質を酸性溶液に溶解してなる溶液から親水化処理（親水性を付与する処理）を施された粒子を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、各種粒子の性質を改質する方法が種々提案されている。具体的には、例えば、疎水性を有する粒子（疎水性物質）を改質剤で処理することによって粒子表面に改質剤の膜を形成して親水性を付与する改質方法、即ち、粒子表面を親水性を有する改質剤にて被覆する改質方法が種々実施されている。上記改質方法としては、乾式法、混練法、媒体を用いた攪拌法（液相中にて表面改質を行う方法）、スプレードライ法等が知られている。

【0003】例えば、「微粒子工学—分散の基礎と応用—」（社団法人日本粉体工業技術協会編集；株式会社朝

(2)

特開 2000-256574

2

倉書店発行；1994年6月25日初版第1刷）123頁～136頁には、高速回転式衝撃粉碎機や摩砕式ミル、ジェットミル等の乾式粉碎機を用いて、粉体状の粒子表面に粉体状の異種成分（表面改質剤）を結合させることにより、該粒子表面の性質が改質された被覆型複合粒子を製造する方法が述べられている。

【0004】しかしながら、上記従来の改質方法では、下記に示す問題点を有している。

【0005】1）粒子を改質剤で処理する際に、攪拌翼等の攪拌装置を用いて粒子を攪拌するので、該粒子が摩擦等によって帯電し、得られる改質粒子（親水性粒子）の取り扱いが困難となる。また、処理に非常に長時間を要し、さらに、処理を行う際の操作が煩雑であり、かつ、高価な装置を用いなければならない。

【0006】2）得られる改質粒子の粒子径が処理前の粒子径に左右されると共に、粒子を改質剤で処理する際に例えば粒子の凝集等が生じるために、得られる改質粒子の粒子径が大きくかつ揃いとなり易い。さらに、サブミクロンオーダーの微小粒子の処理を行う際においては、個々の粒子にそれぞれ処理を安定に行うことは困難である。

【0007】3）攪拌装置を用いて粒子を攪拌することによって粒子を改質剤で処理するので、改質剤等の各種薬品を、粒子の処理に必要な理論量よりも遙かに多量に使用しなければならず、しかも、廃液処理等の後処理が面倒である。それゆえ、表面改質粒子の製造コスト（処理コスト）が高くなる。

【0008】上記問題を解決するために、本願発明人は、例えば、常温・常圧で固体である疎水性物質に親水性を付与すべく、前記疎水性物質を酸性液に溶解してなる溶液を粒子状にした後、前記粒子を水蒸気を含む蒸気と接触させるとともに、該蒸気の過飽和雰囲気を形成し、粒子表面に水を凝縮させる親水性粒子の製造方法を発明した。

【0009】また、上記製造方法が適用される好ましい形態の製造装置は、常温・常圧で固体である疎水性物質に親水性を付与すべく前記疎水性物質を酸性液に溶解してなる溶液を粒子状にする造粒装置と、前記造粒装置で造粒された粒子を水蒸気を含む過飽和蒸気と接触させて、粒子表面に水を凝縮させる凝縮装置とを備えている構成である。尚、上記疎水性物質は、特に限定されるものではないが、顔料であることが望ましく、色相が青・赤・黄の顔料であることが、さらに望ましい。

【0010】上記の製造方法および製造装置によれば、粒子を帯電させることなく、簡便な装置および操作により短時間で、かつ安価に、粒子径が比較的小さくそろった親水性粒子を製造することができる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の親水性粒子の製造方法によっても、親水性粒子を安定



3

に、再現性良く製造するためには充分でない場合があることが判明した。また、場合によっては、疎水性物質としての顔料（特に、黄色系顔料）に酸性液を用いて親水性付与処理を行うと、親水化処理は可能であるが、顔料自体が変色するということが判明した。

【0012】本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、原料となる疎水性物質から親水性粒子を安定に再現性良く製造することができる親水性粒子の製造方法を提供することにある。さらには、親水性付与処理前後で変色を起こすことなく、親水性顔料粒子（特に、黄色系顔料粒子）を製造する製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の親水性粒子の製造方法は、上記の課題を解決するために、疎水性物質に親水性を付与すべく、該疎水性物質を酸性液に溶解してなる溶液を粒子状にした後、該粒子を水蒸気を含む蒸気と接触させるとともに、該蒸気の過飽和雰囲気を形成し、該粒子の表面に水を凝縮させる親水性粒子の製造方法において、上記酸性液が硫酸とクロロスルホン酸とを含んでなり、さらに、前記酸性液における硫酸とクロロスルホン酸との体積比が20：1から1：20の範囲内にあることを特徴としている。

【0014】上記の方法によれば、硫酸とクロロスルホン酸とを上記の混合割合の範囲内で含んでなる酸性液に溶解することによって疎水性物質に親水性が付与され、該疎水性物質は親水化される。そして、粒子状にした溶液（粒子）を、水蒸気を含む蒸気の過飽和雰囲気に曝すことによって該溶液を希釈する。そして、溶液に溶解している親水性物質（つまり、親水化された疎水性物質）は、溶液が希釈されることによって析出して親水性粒子となる。

【0015】上記の混合割合の範囲内で硫酸とクロロスルホン酸とを含むように酸性液を調製すれば、該酸性液が化学的に安定し、その結果、疎水性物質の親水化処理の再現性、および、疎水性物質が顔料である場合には親水化処理後の疎水性物質（親水性粒子）の色相の安定化が可能となる。すなわち、親水性粒子の親水化の度合いのばらつきや、原料となる疎水性物質（顔料）と比較した場合の色相の変化を抑制することが可能となる。

【0016】また、従来の方法とは異なり、攪拌翼等の攪拌装置を用いて粒子を攪拌する工程を必要としないので、製造された親水性粒子が摩擦等によって帯電するおそれが無い。

【0017】さらに、水蒸気を含む蒸気を発生させることのできる装置を用いるので、簡便な装置および操作で短時間で処理することができる。さらに、親水性粒子が析出によって形成されるので、得られる親水性粒子の粒子径が、用いた疎水性物質の粒子径に左右されず、また、該親水性粒子の粒子径を比較的小さくかつ揃えるこ

(3)



特開2000-256574

4

とができる。

【0018】すなわち、上記の方法によれば、粒子を帯電させることなく、しかも、簡便な装置および操作で短時間でかつ安価に、粒子径が比較的小さくかつ揃った親水性粒子を製造することができる。さらには、疎水性物質から親水性粒子を安定に再現性良く製造することが可能であり、かつ、親水性付与処理前後で変色を抑制し、親水性顔料粒子を製造することができる。

【0019】本発明の請求項2記載の親水性粒子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項1記載の方法において、上記過飽和雰囲気に占める水蒸気の体積が、10%以上であることを特徴としている。

【0020】液状粒子は、水蒸気を含む蒸気の過飽和雰囲気に曝されることにより、水が凝集される。過飽和雰囲気に占める水蒸気の量が少なければ、場合によっては水の凝縮にバラツキが生じて親水性粒子の析出が不安定となることがある。しかしながら、上記の方法によれば、すべての液状粒子表面に安定して水を凝縮させることができるので、親水性粒子を制御性よく安定して製造することができる。

【0021】本発明の請求項3記載の親水性粒子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項1または2のいずれか一項に記載の方法において、上記疎水性物質が顔料であることを特徴としている。

【0022】上記の方法によれば、親水性を備えた顔料粒子を安定に、かつ、簡便に製造することができる。また、顔料の色相が赤、青または黄であれば、親水性を備え、かつ、色相が赤、青または黄である、液晶用フィルターや、記録液の記録材等に好適な顔料粒子を安定的かつ簡便に製造することができる。該顔料粒子は、親水性付与処理前後の色相の変化が少なく、さらに、顔料本来の性質である疎水性をも保持しているため液体（疎水性・親水性を問わない）に均一に分散することができる。

【0023】本発明の請求項4記載の親水性粒子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項3記載の方法において、上記顔料がアゾ構造を有するものであることを特徴としている。

【0024】上記の方法によれば、化学的に安定で、親水化処理前後の顔料の色相変化が少ない親水性粒子（顔料粒子）を製造することができる。特に、顔料が黄色系のもの（黄色系顔料）である場合には、親水化処理前後の顔料の色相変化を抑制することが可能となる。

【0025】本発明の請求項5記載の親水性粒子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項1ないし4のいずれか一項に記載の方法において、水蒸気を含む蒸気を断熱膨張することにより、該蒸気の過飽和雰囲気が形成されることを特徴としている。

【0026】上記の方法によれば、簡便な装置および操作で水蒸気を含む蒸気の過飽和雰囲気を形成することが

【0027】本発明の請求項6記載の親水性粒子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項1ないし4のいずれか一項に記載の方法において、水蒸気を含む蒸気が冷却されることにより、該蒸気の過飽和雰囲気が形成されることを特徴としている。

【0028】上記の方法によれば、簡便な装置および操作で水蒸気を含む蒸気の過飽和雰囲気を形成することができる。

【0029】本発明の請求項7記載の親水性粒子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項6記載の方法において、水蒸気を含む蒸気と、該蒸気より低い温度を有する上記粒子とを接触させることにより、該蒸気が冷却されることを特徴としている。

【0030】上記の方法によれば、水蒸気を含む蒸気と、該蒸気より低い温度を有する上記粒子とを接触させる（混合する）ことにより、該蒸気が冷却されてその過飽和雰囲気が形成される。すなわち、水蒸気を含む蒸気を直接的に冷却することなく該蒸気の過飽和雰囲気を形成することができる。尚、水蒸気を含む蒸気の温度と粒子の温度との間に上記の温度差が無い場合には、温度差を持たせるために、A) 水蒸気を含む蒸気よりも低温となるように溶液を粒子状とする以前の段階で予め冷却しておく、または、B) 粒子状としたのちに冷却すればよい。また、場合によっては、C) 水蒸気を含む蒸気を加熱して温度差を持たせるようにしてもよい。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明にかかる疎水性物質は、分解や重合等の構造変化を生じることなく以下に述べる酸性液に可溶であり、かつ、該酸性液によって、親水性の付与が可能な、即ち、親水性基（スルホン酸基（スルホン酸基））の導入が可能な物質であればよく、特に限定されるものではないが、顔料が最適である。本発明にかかる製造方法によれば、親水性を備えた顔料粒子（親水性粒子）を製造することができる。また、上記疎水性物質は、以下に述べる親水化処理後に粒子形状に析出するものであれば、常温常圧での態は特に限定されない。尚、本発明において「常温・常圧」とは、20℃・1気圧を示すこととする。

【0032】本発明にかかる酸性液は、上記疎水性物質を溶解することができ、かつ、該疎水性物質に対して親水性の付与が可能な、即ち、親水性基を導入することが可能に調製された、硫酸とクロロスルホン酸とを少なくとも含む混合溶液であって、硫酸とクロロスルホン酸との混合比率が体積比で20:1から1:20の範囲内にあるものであれば良い。上記の範囲内であれば、硫酸とクロロスルホン酸との混合比率は特に限定されるものではないが、10:1から1:10の範囲であれば好ましく、5:1から1:5の範囲であればさらに好ましい。酸性液における硫酸とクロロスルホン酸との混合比率を上記の範囲内に設定することにより、酸性液が化学的に

安定し、その結果、疎水性物質の親水化処理の再現性、および、親水化処理後の疎水性物質（親水性粒子）の色相の安定化が可能となる。

【0033】また、該酸性液に対する酸性物質（硫酸およびクロロスルホン酸）の含有率は、特に限定されるものではないが、より高い方が好ましい。本発明にかかる製造方法によれば、スルホン酸基（親水性基）が導入されることによって親水性が付与された親水性粒子を製造することができる。

【0034】上記疎水性物質の一例としての顔料は、クロロスルホン酸および硫酸との反応によってスルホン酸基を導入することができる構造、つまり、スルホン化を行うことができる構造を備えていればよく、特に限定されるものではない。該顔料としては、例えば、アゾ顔料〔アゾ構造を有する顔料の総称、具体的には、モノアゾ構造、ビスアゾ構造、ポリアゾ構造（アゾ構造を3つ以上有する構造）、縮合アゾ構造等を有する顔料を指す〕、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

【0035】アゾ顔料（縮合アゾ顔料を除く）としては、具体的には、例えば、C. I. (カラーインデックス) Pigment Orange 1, 5, 13, 14, 24, C. I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 65, 81, 83, Fast Yellow F5G（商品名、山陽色素株式会社製）、C. I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 18, 22, 30, 32, 38, 144, 146, 150, 163, 170, C. I. Pigment Violet 25等が挙げられ、アゾ顔料の中でも特に縮合アゾ顔料としては、具体的には、例えば、C. I. Pigment Yellow 93, 95, P. O. 31, P. R. 144, P. R. 166, P. Brown 23等が挙げられる。

【0036】フタロシアニン顔料としては、具体的には、例えば、C. I. Pigment Blue 15, 16等が挙げられる。ペリレン顔料およびペリノン顔料としては、具体的には、例えば、C. I. Pigment Red 149, 178, 179, 190等が挙げられる。キナクリドン顔料としては、具体的には、例えば、C. I. Pigment Violet 19, C. I. Pigment Red 122, 207等が挙げられる。

【0037】ジオキサジン顔料としては、具体的には、例えば、C. I. Pigment Violet 23等が挙げられる。チオインジゴ顔料としては、具体的には、例えば、C. I. Pigment Red 36, 38, 41, 88等が挙げられる。イソインドリノン顔料としては、具体的には、例えば、C. I. Pigment Yellow 109, 110, C. I. Pigment Orange 61等が挙げられる。キノフタロン顔料としては、具体的には、例えば、C. I. Pigment Yellow

138等が挙げられる。

【0038】上記の顔料のうち、化学的に安定な構造であり、親水化処理前後の顔料の色相変化が少ない等の理由によりアゾ構造を有するものが望ましく、さらには、モノアゾ構造、ビスアゾ構造、縮合アゾ構造を有するものが望ましい。特に、顔料が黄色系のもの（黄色系顔料）である場合、上記構造を有するものであれば、親水化処理前後の顔料の色相変化を抑制することが可能となる。

【0039】本発明にかかる製造方法は、色相（色の属性）が赤・青または黄である顔料に対して最適であり、これにより、親水性を備え、かつ、色相が赤、青または黄である顔料粒子を製造することができる。

【0040】上記の顔料をクロロスルホン酸および硫酸を上記の含有比率で含む酸性液に例えば室温にて溶解させることにより、顔料のスルホン化が進行し、スルホン酸基が導入された顔料、即ち、親水性が付与された顔料の溶液（以下、単に溶液と記す）が得られる。

【0041】また、顔料を酸性液に溶解させる際には、必要に応じて、加熱および／または攪拌してもよい。加熱温度が高いほど、攪拌強度が高い程、攪拌時間が長いほど、さらには上記酸性液の濃度が高い程、顔料のスルホン化は進行し易い。しかしながら、顔料の種類によっては、高温に長時間曝すと変色するおそれがある。また、場合によっては、顔料のスルホン化の度合いを調整する必要もある。従って、加熱温度、攪拌強度、攪拌時間および酸性液の濃度は、顔料の種類や、所望される顔料分子の親水化の度合い等に応じて設定することが望ましい。尚、溶液の調製方法は、特に限定されるものではない。

【0042】上記溶液を粒子状にする方法、つまり、液状粒子を得る方法は、特に限定されるものではないが、溶液を噴霧する方法が簡便である。該液状粒子の粒子径は、所望する親水性粒子の粒子径に応じて設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0043】本発明にかかる蒸気は、水蒸気を含むものであれば、その温度などは特に限定されるものではない。しかし、該蒸気の過飽和雰囲気を形成して液状粒子の表面に水を凝縮させる工程（以下に述べる）までに、液状粒子の温度以上の温度としておく必要がある。該蒸気の過飽和雰囲気（過飽和蒸気）を形成する方法としては、具体的には、例えば、水、または、水を含む共沸組成物を、常圧下、減圧下または加圧下で加熱して蒸気、より好ましくは飽和蒸気を形成した後、①該蒸気を断熱膨張させる方法、②該蒸気を冷却状態とする方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。上記の共沸組成物は、水蒸気を主成分として含む蒸気を発生させることができる組成物がより好ましい。また、蒸気としては、水蒸気が特に好ましい。

【0044】過飽和雰囲気（過飽和蒸気）に占める水蒸

気（体積）は特に限定されるものではないが、10%以上であれば、疎水性物質への親水性の付与を制御性よく行うことができ、親水性粒子を安定して製造することができるので好ましい。

【0045】具体的には、液状粒子は後述するように、水蒸気を含む蒸気の過飽和雰囲気に曝されることにより、その表面に水が凝集される。この時、過飽和雰囲気に占める水蒸気の量が少なければ、場合によっては粒子表面の水の凝集にバラツキが生じる（すなわち、水が十分に凝縮した液状粒子と、不十分な液状粒子が共存する）ことがある。このような場合、親水性粒子の析出が不安定となり好ましくない。しかしながら、過飽和雰囲気に占める水蒸気の量が上記範囲内にあれば、他の条件に左右されることなく、すべての液状粒子表面に安定して水を凝縮させることができる。

【0046】水蒸気を含む蒸気の過飽和雰囲気を形成し、液状粒子表面に水を凝縮させる方法は、特に限定されるものではないが、液状粒子を蒸気（または、該蒸気の過飽和雰囲気）に曝することによって液状粒子表面に水を凝縮させる方法が好適である。

【0047】上記方法としては、具体的には、例えば、蒸気、より好ましくは飽和蒸気を満たした装置内（凝縮装置内）に液状粒子を導入した後、①該蒸気を断熱膨張させて過飽和雰囲気を形成し、液状粒子表面に水を凝縮させる方法、②該蒸気を冷却状態にして過飽和雰囲気を形成し、液状粒子表面に水を凝縮させる方法、あるいは、③蒸気と、蒸気よりも低温の液状粒子とを混合することにより、蒸気と液状粒子との温度差を利用して該蒸気の過飽和雰囲気を形成し、液状粒子表面に水を凝縮させる方法、等が挙げられるが、液状粒子同士の凝集、親水性粒子（顔料粒子）同士の凝集や変質等を生じない条件下であればよく、特に限定されるものではない。尚、上記③の方法を採用する場合には、必要に応じて、A) 液状粒子を形成する前に溶液を冷却してもよく、また、B) 液状粒子を形成した後に冷却してもよい。さらに場合によっては、C) 蒸気を加熱してもよい。

【0048】これにより、蒸気の過飽和雰囲気と液状粒子とが接触して該液状粒子を核として水が凝縮し、該溶液を希釈する。このため、溶液（酸性液）に溶解している親水性物質（顔料）は、溶液が希釈されることによって析出して親水性粒子（顔料粒子）となる。

【0049】液状粒子を過飽和蒸気と接触させる際には、過飽和蒸気が、液状粒子の温度よりも高い温度を有していればよいが、水がより一層凝縮し易くなるように、両者の温度差が大きければ大きいほど、より好ましい。つまり、液状粒子は、過飽和蒸気の温度よりも低い温度を有していればよいが、一層円滑に進行させるために、冷却されていることがより好ましい。

【0050】蒸気（より好ましくは飽和蒸気）を満たした装置内に液状粒子を導入する方法は、特に限定される

ものではないが、塵埃等の不純物を含まない不活性ガスをキャリアとして用い、該不活性ガスと共に液状粒子を吹き込む方法が簡便である。つまり、本発明にかかる製造方法においては、液状粒子を蒸気と不活性ガスの存在下で接触させることができる。

【0051】該不活性ガスとしては、具体的には、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等が挙げられるが、特に限定されるものではなく、本発明にかかる製造方法において用いる液状粒子および蒸気、並びに、得られる親水性粒子に対して不活性なガスであればよい。不活性ガスを液状粒子のキャリアとして用いることにより、親水性粒子が析出によって形成される際における、キャリアを要因とする親水性粒子に対する好ましくない反応（例えば、粒子表面の酸化等）や作用等を排除し、安定して親水性粒子を製造することができる。

【0052】液状粒子表面に凝縮する水の量は、液状粒子の粒子径や密度、蒸気（過飽和蒸気）の密度、処理時間、処理温度（液状粒子と蒸気との温度差）等の処理条件を適宜選択することによって調節することができる。つまり、液状粒子に含まれる酸性液が希釈される希釈速度、並びに希釈倍率は、上記処理条件を適宜選択することによって調節することができる。

【0053】そして、溶液が希釈されることによって析出する親水性粒子の粒子径は、溶液における親水性物質の濃度、上記液状粒子の粒子径、希釈倍率等に左右されるので、これら処理条件を適宜選択することによって、任意に設定することができる。

【0054】例えば粒子径が $0.3\mu\text{m}$ の液状粒子は、その表面に水が凝縮することによって粒子径が凡そ $3\mu\text{m}$ の液状粒子（水滴）となる。従って、溶液は凡そ1000倍に希釈されることになるので、該溶液に溶解している親水性物質は不溶化し、析出して親水性粒子となる。親水性粒子の粒子径は、任意に設定することができるが、 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内がより好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲内が特に好ましい。本発明にかかる製造方法においては、親水性粒子を析出によって形成するので、得られる親水性粒子の粒子径が、最初に用いた疎水性物質の粒子径に左右されない。それゆえ、粒子径が比較的小さくかつ揃った親水性粒子を得ることができる。

【0055】上記方法によって得られた親水性粒子は、捕集した後、必要に応じて、超純水等を用いて水洗されることが好ましい。これにより、不純物が除去された親水性粒子を製造することができる。水洗された親水性粒子は、必要に応じて、該親水性粒子同士が凝集しない程度に乾燥させればよい。親水性粒子に含まれる不純物が除去されたか否かは、例えば、洗浄液のpHを目安として判断すればよい。親水性粒子の捕集方法、水洗方法および乾燥方法は、特に限定されるものではない。

【0056】以上のように、本発明にかかる親水性粒子

の製造方法は、疎水性物質に親水性を付与すべく、該疎水性物質を酸性液に溶解してなる溶液を粒子状にした後、該粒子を水蒸気を含む蒸気の過飽和雰囲気中に曝すことにより、該粒子の表面に水を凝縮させる親水性粒子の製造方法において、上記酸性液が硫酸とクロロスルホン酸とを少なくとも含んでなり、さらに、前記酸性液における硫酸とクロロスルホン酸との混合比率が20:1から1:20の範囲内にある方法である。

【0057】上記の方法によれば、酸性液に溶解することによって疎水性物質に親水性が付与され、該疎水性物質は親水化される。そして、水蒸気を含む蒸気の過飽和雰囲気中に液状粒子が曝されると、該液状粒子を核として水が凝縮することによって酸性溶液と混合し、該溶液を希釈する。このため、溶液に溶解している親水性物質は、該溶液が希釈されることによって析出して親水性粒子となる。

【0058】上記の混合割合の範囲内で硫酸とクロロスルホン酸とを少なくとも含むように酸性液を調製すれば、該酸性液が化学的に安定し、その結果、疎水性物質の親水化処理の再現性、および、疎水性物質が顔料である場合には親水化処理後の疎水性物質（親水性粒子）の色相の安定化が可能となる。すなわち、親水性粒子の親水化の度合いのばらつきや、原料となる疎水性物質（顔料）と比較した場合の色相の変化を抑制することが可能となる。

【0059】また、従来の方法とは異なり、攪拌翼等の攪拌装置を用いて粒子を攪拌する工程を必要としないので、製造された親水性粒子が摩擦等によって帯電するおそれが無い。さらに、親水性粒子が析出によって形成されるので、得られる親水性粒子の粒子径が、用いた疎水性物質の粒子径に左右されず、また、該親水性粒子の粒子径を比較的小さくかつ揃えることができる。

【0060】すなわち、上記の方法によれば、粒子を帯電させることなく、しかも、簡便な装置および操作で短時間でかつ安価に、粒子径が比較的小さくかつ揃った親水性粒子を製造することができる。さらには、疎水性物質から親水性粒子を安定に再現性良く製造することが可能であり、かつ、親水性付与処理前後で変色を起こすことなく、親水性顔料粒子を製造することができる。

【0061】上記説明の製造方法によって得られる親水性粒子は、少なくとも粒子表面に親水性基が導入されることによって親水性が付与されているので、親水性の液体（水であってもよい）に対する濡れ性が向上されている。また、原料となる疎水性物質本来の性質である疎水性を有している。より具体的には、例えば、顔料粒子は、少なくともその表面にスルホン酸基が導入され親水性が付与されていると共に、顔料本来の性質である疎水性を有している。よって、上記親水性の液体または疎水性（親油性）の液体の双方に対する濡れ性が向上される。したがって、例えば、上記親水性粒子を記録液の記

録材として使用すれば、液体の親水性・疎水性を問わず一様に分散させることが可能であり、使用範囲を拡大することができる。また、紙などの記録媒体とのなじみ易さも向上する。すなわち、記録媒体の表面が親水性材料・疎水性材料のいずれによって構成されていても良好な記録が可能となる。

【0062】また、疎水性物質の分子が複数のスルホン酸基を導入可能な構造であれば、上記説明のように親水化処理の度合いを調整することもできる。

【0063】次に、図1および図8に基づき、本発明の親水性粒子の製造方法が好適に適用される製造装置および該装置の動作の概略について説明する。尚、本発明の製造方法が適用される製造装置は、特に以下に例示のものに限定されない。

【0064】〔製造装置1〕本発明の親水性粒子の製造方法に好適に供される製造装置の一例について、図1に基づいて説明すれば、以下の通りである。図1に示すように、製造装置21は、上記疎水性物質を溶かしてなる溶液14を粒子状にする造粒装置としての噴霧装置10、蒸気発生部22aおよび管状の混合部22bからなる凝縮装置としての改質塔22、光学測定装置3A・3B等を備えており、親水性粒子を連続的に製造することができるようになっている。

【0065】上記の光学測定装置3Aは、各筐体3j・3h・3iの内部に、光源3a、レンズ3b、遮光板（図示せず）、ガラス等からなる混合部22bとの仕切り板である透光板3e・3f、光検出部3g等がそれぞれ配設されることによって構成されている。光学測定装置3Aは、光源3aから出射された光を、レンズ3b、遮光板の開口部、透光板3e、混合部22b内部、および透光板3fを経て光検出部3gに入射させるようになっている。

【0066】光源3aから出射された光は、混合部22b内部の親水性粒子によって散乱および減光することによって、その光量に変化する。これにより、光学測定装置3Aは、入射された光量に応じて光検出部3gから出力される信号に基づいて、親水性粒子の粒子径や、単位体積に含まれる液状粒子の個数（液状粒子の密度）を測定するようになっている。光学測定装置3Aを用いて親水性粒子の粒子径を測定することにより、該粒子径を制御することができる。

【0067】一方、光学測定装置3Bは、光学測定装置3Aの構成と同様の構成を備えており、噴霧装置10から供給される液状粒子の粒子径、並びに、単位体積に含まれる液状粒子の個数（液状粒子の密度）を測定するようになっている。

【0068】尚、上記の光学測定装置3A・3Bは、光透析・散乱法を採用して粒子径を測定する構成となっているが、測定法は特に限定されるものではなく、例えば、X線透過法、沈降法、レーザ回折・散乱法、動的散

乱を利用した光子相関法等を採用することもできる。また、光学的に測定する方法以外に、光学顕微鏡や電子顕微鏡を使用する画像処理解析法等を採用することもできる。これらのような光学測定装置3A・3Bを設けることにより、光学測定装置3A・3Bからの測定結果に基づき、親水性粒子の製造工程を制御することにより、小粒子径で、かつ、粒子径のそろった親水性粒子を安定に製造することが可能となる。

【0069】蒸気発生部22aは、水平方向に延びる細長い円柱形状または角柱形状をなし、内壁部2aと外壁部2bとで構成されており、内部が蒸気発生空間となっている。内壁部2aの少なくとも一部は、水または水を含む共沸組成物（以下、単に水と記す）といった水性溶液に対して親和性を有して、上記水性溶液を保持できるセラミックスや不織布等の多孔質材料で構成されている。

【0070】上記内壁部2aには、水が予め付着または含浸されており、これにより、内壁部2aは、蒸気発生部22a内部の温度並びに圧力が、図示しないマイクロコンピュータ等の制御手段により調節されることによって、蒸気、より好ましくは飽和蒸気を発生するようになっている。一方、外壁部2bは、ステンレス等で構成されている。

【0071】蒸気発生部22aの外周部には、加熱装置7が例えば螺旋状に巻回されて取り付けられている。また、蒸気発生部22aの上方部には、蒸気発生空間の温度を測定するための温度計8および湿度を測定する湿度検知手段（図示せず）が取り付けられている。尚、蒸気発生部22aの形状は、特に限定されるものではないが、本製造装置を用いて親水性粒子を効率的に製造するには、縦長形状よりも上記横長形状であることがより好ましい。

【0072】蒸気発生部22aの長手方向に延びる上記蒸気発生空間は、蒸気発生部22aの軸方向に対して上下方向に傾斜した例えば円柱穴形に形成されている。また、蒸気発生部22a内部における下方側端部には、水20を貯留するための貯留部2cが形成されている。

【0073】そして、蒸気発生部22a内部が傾斜しているため、内壁部2aに予め付着または含浸されている水20は、蒸気を発生すると共に、その一部が貯留部2cに流れ込む。さらに、蒸気発生部22a内部における下方側端部には、不活性ガス等の清浄ガスを改質塔22内部に供給する清浄ガス供給管2dが接続されている。清浄ガス供給管2dは、バルブ2eを介して図示しない清浄ガス供給装置に接続されている。尚、内壁部2aに水を予め付着または含浸させる代わりに、貯留部2cに水を予め貯留することもできる。

【0074】蒸気発生部22aの上部には、上下方向に延びる細長い円柱形状をなす混合部22bが、蒸気発生部22aの内部となる蒸気発生空間における上方側端部

に連通するように接続されている。混合部 22 b は、ステンレス等からなる混合管 29 と、該混合管 29 の外周部に設けられた冷却部 30 とで構成されており、内部が処理空間となっている。このことから、処理空間は、蒸気発生空間と連通している。混合部 22 b の上方部には、処理空間の温度を測定するための温度計 8 が取り付けられている。

【0075】そして、蒸気発生部 22 a と混合部 22 b との接続部近傍には、粒子供給管 4 がその開口部である粒子導入口 4 a を上にした状態で混合管 29 に接続されている。一方、混合部 22 b の上方側端部は、改質塔 22 内部の親水性粒子の粒子径を光学的に測定する光学測定装置 3 A、および粒子取出管 5 を介して図示しない粒子回収装置に接続されている。従って、製造装置 21 は、主に、上記の噴霧装置 10、改質塔 22、光学測定装置 3 A・3 B、図示しない粒子回収装置や制御手段等で構成されている。

【0076】粒子供給管 4 は、改質塔 22 に供給される液状粒子の粒子径を光学的に測定する光学測定装置 3 B を介して粒子供給管 18 と連通している。該粒子供給管 18 は、噴霧装置 10 に接続されている。粒子供給管 4 には、該管内の温度を測定するための温度計 8 が取り付けられている。そして、粒子供給管 4 は、不活性ガスと共に液状粒子を混合管 29 内部に連続的に供給するようになっている。

【0077】噴霧装置 10 は、噴霧容器 10 a、ノズル 11、溶液供給管 15、バップル（粒子径調節部）16、粒子供給管 18 等を備えており、液状粒子を混合管 29 内部に連続的に供給することができるようになっている。上記ノズル 11 の先端部 11 a、溶液供給管 15 の上端部 15 a、バップル 16 の先端部 16 a、および、粒子供給管 18 の開口部は、ほぼ一直線上にかつ水平となるように配置されている。

【0078】噴霧容器 10 a には、顔料等の疎水性物質を酸性液に溶解してなる溶液 14 が所定量、仕込まれている。尚、疎水性物質が顔料である場合における該顔料の粒子径は、通常 1 nm ～ 5 μm 程度であるが、特に限定されるものではない。

【0079】溶液供給管 15 は、支持部材 17 によってノズル 11 に固定されている。溶液供給管 15 は、その下端部が溶液 14 に浸漬されており、上端部 15 a に不活性ガスが水平に吹き付けられて内部が減圧状態となることによって、溶液 14 を該上端部 15 a まで吸い上げるようになっている。

【0080】ノズル 11 は、噴霧容器 10 a における粒子供給管 18 に対向する位置に接続されており、不活性ガス（キャリア）を噴霧容器 10 a 内部に供給する。ノズル 11 は、エアーフィルタ（不純物除去装置）13 およびミスト除去部（不純物除去装置）12 を介して図示しない不活性ガス供給装置に接続されている。そして、

ノズル 11 は、その先端部 11 a から溶液供給管 15 の上端部 15 a に不活性ガスを水平に吹き付けて溶液 14 を噴霧することによって、該溶液 14 を粒子状（霧状）にするようになっている。上記のミスト除去部 12 およびエアーフィルタ 13 は、噴霧容器 10 a に清浄な不活性ガスが供給されるように、不活性ガスに含まれる不純物を除去するようになっている。

【0081】バップル 16 は、溶液供給管 15 に固定されており、球状の先端部 16 a を有している。バップル 16 は、その先端部 16 a に、溶液供給管 15 の上端部 15 a にて造粒された液状粒子が不活性ガスと共に衝突することにより、粒子径の比較的大きな液状粒子を除去するようになっている。つまり、バップル 16 によって液状粒子の粒子径を調節することによって、噴霧装置 10 は、粒子径が比較的小さくかつ揃った液状粒子を混合管 29 内部に供給するようになっている。

【0082】混合管 29 内部に供給すべき液状粒子の最大粒子径は、バップル 16 の先端部 16 a の大きさを適宜調節することによって、任意に制御することができる。また、液状粒子の単位時間当たりの供給量は、溶液供給管 15 の管径、不活性ガスの流量および流速等の噴霧条件を調節することによって、任意に制御することができる。尚、バップル 16 によって除去された液状粒子は、バップル 16 を伝って流れ落ち、溶液 14 として再利用される。

【0083】粒子供給管 18 は、噴霧容器 10 a におけるノズル 11 に対向する位置に接続されている。また、粒子供給管 18 は、光学測定装置 3 B を介して、混合部 22 b に接続されている粒子供給管 4 と連通している。粒子供給管 18 における光学測定装置 3 B 側端部には、液状粒子を必要に応じて冷却する冷却装置 19 が設けられている。

【0084】該冷却装置 19 は、ペルチェ素子を備えており、ペルチェ効果によって粒子供給管 18 内部、つまり、粒子供給管 18 内の液状粒子を冷却するようになっている。冷却装置 19 は、所望する冷却温度に対応した構成とすればよく、特に限定されるものではない。冷却装置 19 は、例えば、液体窒素や水、ドライアイス等によって冷却された有機溶媒（冷媒）を用いて液状粒子を冷却する構成を備えていてもよい。或いは、冷却装置 19 は、例えば、水や氷水等の冷媒が流通されるリービッヒ冷却管であってもよい。

【0085】上記構成の製造装置 21 を用いて親水性粒子を製造するには、先ず、改質塔 22 内に蒸気発生空間を形成した後、加熱装置 7 を用いて内壁部 2 a に予め付着または含浸された水（或いは、貯留部 2 c に貯留された水 20）の蒸気、より好ましくは飽和蒸気を発生させる。蒸気発生部 22 a で発生した該蒸気は、蒸気発生空間と連通している処理空間である混合管 29 内部に、清浄ガス供給管 2 d から供給される清浄ガス（キャリア）



によって導入される。

【0086】次に、噴霧装置10にて液状粒子を発生させ、該液状粒子を混合管29内部に連続的に供給する。即ち、ノズル11の先端部11aから溶液供給管15の上端部15aに不活性ガスを水平に吹き付けることによって溶液14を粒子状にすると共に、バップル16によって液状粒子の粒子径を調節する。そして、得られた液状粒子を、粒子供給管18、光学測定装置3B、および粒子供給管4を介して、混合部22bにおける該混合管29内部に供給（導入）する。このとき、粒子供給管18内を通過する液状粒子を、必要に応じて、冷却装置19を用いて冷却する。

【0087】混合管29内部に供給された液状粒子は、蒸気発生部22aから供給された蒸気と混合される。さらに、冷却部30を用いて混合管29を冷却することにより、蒸気を冷却状態にして、さらなる過飽和雰囲気を形成し、液状粒子表面に水を凝縮させる。凝縮された水により液状粒子をなす酸性液が希釈され、液状粒子に含まれている親水性物質が析出して、親水性粒子となる。そして、光学測定装置3Aを用いて親水性粒子の粒子径を測定することによって、所望の粒子径の親水性粒子が得られるように装置を制御すると共に、粒子取出管5を介して混合管29から親水性粒子を取り出す。

【0088】親水性粒子の粒子径は、蒸気発生部22aの加熱温度、不活性ガスおよび清浄ガス（キャリア）の流速、液状粒子の温度、および、混合部22bの温度等を適宜設定することによって、制御することができる。また、混合部22bにおいて、液状粒子を蒸気（過飽和蒸気）に曝す時間は、不活性ガスおよび清浄ガスの流速、および、混合管29の長さ等を適宜設定することによって、容易に調節することができる。

【0089】これにより、所望の粒子径を有する親水性粒子、即ち、本発明にかかる親水性粒子を簡単にかつ連続的に製造することができる。上記の製造装置21は、親水性粒子を連続的に製造するので、バッチ式の製造装置と比較して、同一条件下での連続的な処理を実施し易い。従って、一定の物性を有する親水性粒子を安定的に大量生産することができる。上記の製造装置21を用いて親水性粒子を製造する際には、装置内を、例えばキャリアとして用いる不活性ガス等の清浄ガスで予め置換しておくことが望ましい。

【0090】粒子取出管5を介して取り出された親水性粒子は、図示しない粒子回収装置にて回収（捕集）される。回収された親水性粒子は、必要に応じて、図示しない洗浄装置にて超純水等を用いて水洗される。これにより、不純物が除去された親水性粒子が得られる。水洗された親水性粒子は、必要に応じて、該粒子同士が凝集しない程度に乾燥させる。

【0091】尚、上記構成の製造装置21を用いて親水性粒子を製造するに当たっては、混合管29内部に液状

(9)



特開2000-256574

16

粒子を供給した後、冷却部30を用いて混合管29を冷却する代わりに、液状粒子を冷却装置19を用いて冷却して（蒸気よりも低温にして）混合管29内部に導入することにより、蒸気と液状粒子との温度差を利用して該蒸気の過飽和雰囲気を混合管29内にて形成し、液状粒子表面に水を凝縮させることもできる。

【0092】以上のように、上記説明の親水性粒子の製造装置21は、疎水性物質に親水性を付与すべく該疎水性物質を酸性液に溶解してなる溶液14を粒子状にする噴霧装置10と、該噴霧装置10で造粒された液状粒子を、該液状粒子の温度よりも高い温度を有する蒸気と接触させ該蒸気の過飽和雰囲気を形成し、液状粒子表面に水を凝縮させる混合部22bとを備えている構成である。

【0093】上記の構成によれば、粒子を帯電させることなく、しかも、簡便な装置および操作で短時間でかつ安価に、粒子径が比較的小さくかつ揃った親水性粒子を製造することができる。

【0094】また、製造装置21は、造粒装置として噴霧装置10を採用しているので、粒子径がより一層小さい親水性粒子を製造することができる。さらに、製造装置21は、液状粒子を冷却する冷却装置19を備えている構成である。これにより、液状粒子表面に水がより一層凝縮し易くなるので、より一層短時間で親水性粒子を製造することができる。その上、噴霧装置10がバップル16を備えているので、粒子径がより一層小さくかつ揃った親水性粒子を製造することができる。

【0095】尚、上記の説明においては、親水性粒子を連続的に製造することができる製造装置21を例に挙げて説明したが、製造装置の具体的な構成は、上記例示の構造にのみ限定されるものではなく、例えば、バッチ式で親水性粒子を製造することができる構成を備えていてもよい。上記製造装置における各製造工程は、図示しないプログラム内蔵型のマイクロコンピュータ等の制御手段により制御されている。

【0096】また、上記の説明においては、蒸気を冷却状態にして過飽和雰囲気を形成する構成を備えた製造装置21を例に挙げて説明したが、製造装置は、蒸気を断熱膨張させて過飽和雰囲気（過飽和蒸気）を形成する構成を備えていてもよい。さらに、上記の説明においては、造粒装置として噴霧装置10を例に挙げて説明したが、造粒装置の構成は、特に限定されるものではない。造粒装置は、例えば、超音波による振動によって溶液を飛散させることにより、該溶液を粒子状にする構成であってもよい。

【0097】〔製造装置2〕図2に示す親水性粒子の製造装置21aは、上記記載の製造装置21の一変形例である。尚、製造装置21aにおける、上記記載の製造装置21と同一の機能を有する部材については、図2において、同一の部材番号を付与して、その説明を省いた。

【0098】製造装置21aでは、不活性ガスと共に液状粒子を供給する粒子供給管4の粒子導入口4aが、蒸気発生部22aにおける内部処理空間における貯留部2c側の端部における上方において、開口するように設けられている。

【0099】蒸気発生部22a内における円柱穴状（直管状）の蒸気発生空間の中心軸は、水平方向に対し、前述したように上下方向に傾いており、その傾きの角度 ϕ が、水平を超え、90度までの範囲内に設定されている。

【0100】したがって、この製造装置21aの蒸気発生部22aでは、不活性ガスと共に液状粒子を、粒子供給管4から粒子導入口4aを介して蒸気発生部22a内に連続的に供給できるようになっている。

【0101】また、製造装置21aでは、冷却管としての混合管29が、混合管29の中心軸と蒸気発生部22a内における管状の蒸気発生空間の中心軸との間の角度 θ を、垂直方向である90度から1度までの範囲内となるように蒸気発生部22aに対し取り付けられている。

【0102】混合管29の外周部には、内部を冷却するための前述の冷却装置19が取り付けられており、かつ、混合管29の内壁部の少なくとも一部は、水や、水を含む水性溶液をはじく性質を有するフッ素樹脂などの防水性材料より構成されている。また、混合管29は蒸気発生部22aの上部から連通して上方に延びるように設置されている。

【0103】これらにより、上記混合管29内の蒸気が混合管29の内壁部に凝縮して水となっても、上記内壁部を伝って蒸気発生部22a内に還流されるので、凝縮剤としての水を効率よく使用できる。

【0104】蒸気発生部22aの外周に設けられた加熱装置7、および混合管29の冷却装置19は、蒸気発生部22aおよび混合部22bにそれぞれ設けられた各温度計8の各測定結果をもとに、温度調整器により所定の温度となるよう精確に制御する、プログラム式のマイクロコンピュータ等の調節手段（図示せず）が設けられている。

【0105】このような製造装置21aにおいても、以下に示す、前述の製造装置21と異なる動作の他は、同様な動作および操作により、前述と同様な親水性粒子が得られる。

【0106】この異なる動作について、以下に説明すると、まず、噴霧装置10において調製された液状粒子は、粒子供給管4によって、蒸気発生部22aにおける内部処理空間における貯留部2c側の端部における右方から蒸気発生部22a内に供給されるので、構成を簡素化できる。

【0107】したがって、上記製造装置21aにおいては、前述の製造装置21と同様に、液状粒子の表面に水を凝縮させることができると共に、液状粒子の表面での

水の凝縮を均一化できて、親水性粒子の製造をより安定化できる。

【0108】なお、上記構成の製造装置21aを用いて親水性粒子を製造するに当たっては、蒸気発生部22a内部に液状粒子を供給した後、混合管29にて蒸気を冷却する代わりに、液状粒子を、蒸気発生部22aに供給する前に、粒子供給管18の外周部に設けた冷却装置19を用いて冷却して（蒸気発生部22a内の飽和蒸気より低温となるように）蒸気発生部22a内に導入することにより、蒸気と液状粒子との温度差を利用して過飽和雰囲気を形成し、液状粒子の表面に、蒸気に起因する水を凝縮させてもよい。

【0109】あるいは、噴霧装置10の前端に冷却装置19を配置し、噴霧装置10に供給する不活性ガス（キャリア）を予め冷却しておくことによって、液状粒子を冷却して（蒸気発生部22a内の飽和蒸気より低温となるように）蒸気発生部22a内に導入してもよい。また、蒸気発生部22aに供給される液状粒子並びに不活性ガス（キャリア）についても、同様に予め冷却しておいてもよい。このように、予め不活性ガスを冷却する場合、混合管29を含む混合部22bを省くことができ、製造装置21aをより簡素化できる。

【0110】また、上記製造装置21および製造装置21aでは、液状粒子を調製するために噴霧装置10を用いた例を挙げたが、液状粒子の調製方法としては、上記に限定されるものではなく、例えば、図3に示すように、遠心力を用いて液膜を振り切り、液滴としての液状粒子を形成するアトマイザー式の造粒装置10aを用いてもよい。このようなアトマイザー式の造粒装置10aは、溶液14が高濃度で粘度が大きい場合でも、小粒径の液状粒子を製造することができる。

【0111】このような造粒装置10aでは、疎水性物質が酸性液中に溶解している溶液14は、導入管150により高速回転している円板状の回転部160上に供給され、回転部160上にて液膜となった溶液14が遠心力により回転部160の外縁部から外方に振り切られて噴霧状（ミスト状）となる。噴霧状となった液状粒子は、不活性ガス（キャリア）により、光学測定装置3Bを介して改質塔22に搬送される。また、例えば粒径が小さすぎる、不要な液状粒子は、分別されて排出管170により排出される。

【0112】さらに、噴霧装置10に代えて、例えば図4に示すように、オリフィスから吹き出る溶液14に対し、超音波振動を与えることにより、上記溶液14から液状粒子を調製する造粒装置10bを用いてもよい。このような造粒装置10bでは、溶液14は導入管（図示せず）によりオリフィス161に導入され、このオリフィス161から外部に出る溶液14に対し、ピエゾ素子などの振動部材170により超音波振動が付与される。液状粒子の生成率は、振動部材170の振動周波数で制

御される。形成された液状粒子は、不活性ガス（キャリア）により、光学測定装置 3 B を介して改質塔 2 2 に搬送される。

【0113】さらに、噴霧装置 1 0 に代えて、例えば図 5 に示すように、振動により液状粒子を調製する他の方法である造粒装置 1 0 c を用いてもよい。このような造粒装置 1 0 c では、溶液 1 4 は導入管（図示せず）により槽状の供給部 1 6 2 に導入される。この供給部 1 6 2 の下方には、ピエゾ素子などの振動部材 1 7 0 が配置されており、供給部 1 6 2 と振動部材 1 7 0 との間に、振動部材 1 7 0 からの振動を伝達する媒体 1 8 0 が充填されている。

【0114】また、供給部 1 6 2 の底部は、下方に凸に湾曲した形状となっていて、振動部材 1 7 0 より発生する振動を、上記底部を介して供給部 1 6 2 内の溶液 1 4 の液面に対し、上記の下方に凸に湾曲した形状によって集中させ、この液面部分において上記溶液 1 4 の粒子化、すなわち液状粒子の生成を促進するようになっている。また、装置の上方からは不活性ガス（キャリア）が供給されており、発生した液状粒子は不活性ガス（キャリア）により、光学測定装置 3 B を介して改質塔 2 2 に搬送されるようになっている。このような各造粒装置 1 0 a ・ 1 0 b ・ 1 0 c は、前述の製造装置 2 1、後述する製造装置 2 1 b ～ 2 1 d においても、用いることができる。

【0115】〔製造装置 3〕図 6 に示す親水性粒子の製造装置 2 1 b は、上記記載の製造装置 2 1 の一変形例である。尚、製造装置 2 1 ・ 2 1 a と同一の機能を有する部材については、図 6 において、同一の部材番号を付与して、その説明を省いた。

【0116】製造装置 2 1 b では、前述の製造装置 2 1 に記載の改質塔 2 2 に代えて、蒸気発生部 1 1 1 および凝縮部 1 1 2 を有する改質塔を備えている。蒸気発生部 1 1 1 については、蒸気発生部 2 2 a と同様な構成を備え、蒸気を発生できるようになっている。

【0117】一方、凝縮部 1 1 2 は、ロータリー方式のガソリンエンジン式となっていて、断熱的に、圧縮・膨張を順次行うようになっている。すなわち、凝縮部 1 1 2 は、略多角形柱状の、回転するロータ 1 1 4 と、ロータ 1 1 4 の各稜線端 1 1 4 a とそれぞれ当接する内壁部 1 1 3 とを、ロータ 1 1 4 における隣り合う各稜線端 1 1 4 a 間の各外面 1 1 4 c と、それら各外面 1 1 4 c と対面する内壁部 1 1 3 との間に形成される各処理空間 1 1 2 b の容量がロータの回転に応じてそれぞれ、各処理空間 1 1 2 b₁ ・ 1 1 2 b₂ ・ 1 1 2 b₃ というように変化するように有している。

【0118】内壁部 1 1 3 は、ロータ 1 1 4 の回転軸に対し直交する方向の断面形状において、2つの円を、それらの一部を重ね合わせた、ヒョウタン型となっており、また、ロータ 1 1 4 は、その内部に内歯の歯車 1 1

4 b を備え、その歯車 1 1 4 b 内にて、歯車 1 1 4 b より小径の外歯の駆動歯車 1 1 5 を、遊星的に内部にて歯合させている。これにより、ロータ 1 1 4 は、それらの各稜線端 1 1 4 a を、内壁部 1 1 3 との当接を維持しながら、内壁部 1 1 3 を回転できるようになっている。

【0119】このとき、ロータ 1 1 4 の各外面 1 1 4 c の一つが、内壁部 1 1 3 の凸部に当接することがあるが、各外面 1 1 4 c の中央部に設けられた凹部により、隣り合う各稜線端 1 1 4 a 間に形成される、各処理空間 1 1 2 b、例えば処理空間 1 1 2 b₂ が、隣り合う各稜線端 1 1 4 a 間にて上記凸部により分断されることが回避される。

【0120】次に、上記製造装置 2 1 b を用いた親水性粒子の製造方法について、以下に説明すると、まず、ロータ 1 1 4 を、図 6 に示す位置に設定し、処理空間 1 1 2 b に対し、蒸気発生部 1 1 1 にて発生させた蒸気を、蒸気供給管 7 3 を介して、供給する。一方、その処理空間 1 1 2 b に対し、噴霧装置 1 0 から粒子供給管 4 を介して液状粒子を粒子導入口 4 a から導入する。この場合、凝縮剤導入口 7 2 および粒子導入口 4 a の各開口 1 1 7 ・ 1 1 6 は、上記処理空間 1 1 2 b（処理空間 1 1 2 b₁ の状態）に対し開放されている。

【0121】続いて、上記ロータ 1 1 4 が、図示しないマイクロコンピュータ等の制御手段によって、図中矢印（時計方向）に回転するにつれて、上記処理空間 1 1 2 b を形成していた反時計方向となる一方の稜線端 1 1 4 a が、各開口 1 1 7 ・ 1 1 6 を通過すると、上記処理空間 1 1 2 b は蒸気供給管 7 3 および粒子導入口 4 a と遮断される。よって、上記処理空間 1 1 2 b は、時計方向に凝縮部 1 1 2 内を移動しながら密閉状態となる。

【0122】次に、上記凝縮部 1 1 2 内にて、凝縮剤の飽和蒸気を得るため、上記処理空間 1 1 2 b を加圧すると共に加熱する。加圧は、ロータ 1 1 4 を時計方向に回転（図 6 の状態から 180°）することによって行う。この加圧においては、上記処理空間 1 1 2 b（処理空間 1 1 2 b₂ の状態）内を常圧（大気圧）より高い所定の圧力に昇圧する。この処理空間 1 1 2 b（処理空間 1 1 2 b₂ の状態）内の圧力は圧力計 6 0 により計測され、その計測値に基づいて圧力調整器 5 0 により所定の圧力に設定される。

【0123】加熱は加熱装置 7 により行う。加熱装置 7 が作動すると、ヒータ 7 a から発生する熱が壁部 1 1 2 c、内壁部 1 1 3 を介して、各処理空間 1 1 2 b 内を加熱する。各処理空間 1 1 2 b 内の温度は温度計 8 により測定され、その測定値に基づいて上記加熱装置 7 の作動が制御される。

【0124】その後、ロータ 1 1 4 を適切な時間静置する。すなわち、凝縮部 1 1 2 に対して上記の状態を維持する。飽和蒸気を得るためには、少なくとも上記の加圧を行えばよく、加熱は必要に応じて補助的に行えばよ

い。これは、以下に示す他の各例においても同様である。

【0125】以上の工程により、処理空間112b（処理空間112b₂の状態）内には、凝縮剤の飽和蒸気を得られる。この状態では、凝縮剤の蒸気が液状粒子の周囲を取りまくように存在している。次に、ロータ114をさらに回転して、処理空間112b内を断熱的に常圧まで減圧することにより、凝縮剤の飽和蒸気を過飽和状態にする。これにより、液状粒子を含む処理空間112bにおいて、凝縮剤の飽和蒸気が過飽和状態となり、液状粒子の表面にて凝縮剤蒸気の凝縮反応が生じる。この結果、液状粒子の表面に液膜が生成され、前述したように親水性粒子が析出する。

【0126】析出した親水性粒子は、ロータ114をさらに回転して処理空間112b（処理空間112b₃）を、凝縮部112の粒子取出口95に対して開放することにより、光学測定装置3Aおよび粒子取出管5を介して回収され、前述と同様に洗浄され、乾燥されて用いられる。

【0127】なお、上記では、凝縮剤を蒸気として凝縮剤導入口72から導入する例を挙げたが、処理空間112bに面する、ロータ114の各外面114cの中央部に設けられた凹部内の少なくとも一部に多孔質材料を設置し、その多孔質材料に対し予め凝縮剤を付着・含浸させ、加熱装置7を用いて処理空間112bにおいて飽和蒸気を発生させてもかまわない。

【0128】〔製造装置4〕図7に示す親水性粒子の製造装置21cは、上記記載の製造装置21の一変形例である。尚、製造装置21cにおける、上記記載の製造装置21・21a・21bと同一の機能を有する部材については、図7において、同一の部材番号を付与して、その説明を省いた。

【0129】製造装置21cの各構成については、製造装置21cを用いた親水性粒子の製造方法を説明することにより、それらの説明とする。まず、上記製造方法では、水等の凝縮剤を、直立状態に基台9上に固定された改質塔（凝縮箱）22内の内壁部2aに予め付着または含浸させると共に、改質塔22の蒸気発生空間22c内を核となりうる不純物が存在しない状態である、清浄空気などの清浄気体と置換した状態とする。

【0130】その後、改質塔22内を密閉する。この場合、液状粒子は、噴霧装置10から粒子供給管4を通じて、例えばエアロゾルとして粒子導入口4aから改質塔22内に導入される。したがって、粒子供給管4および粒子排出管41の各バルブ80・40は、液状粒子の導入時に開いておき、改質塔22内の空気が、噴霧装置10からの液状粒子のエアロゾルに置換された後、各バルブ80・40を閉じて、改質塔22内を密閉状態とする。

【0131】次に、改質塔22内にて凝縮剤の飽和蒸気

を得るために、改質塔22内を加圧状態にするとともに、加熱する。加圧は、バルブ70を開き、加圧減圧用配管71および加圧減圧用口6を通じて改質塔22内に清浄気体を送り込むことにより行う。この加圧においては、改質塔22内を常圧より高い所定の圧力に昇圧する。改質塔22内の圧力は圧力計60により計測され、所定の圧力に達すると、バルブ70は閉じられる。

【0132】加熱は、加熱装置7を用いて行う。加熱装置7が作動すると、ヒータ7aから発生する熱が外壁部2b、内壁部2aおよび蒸気発生空間22cに伝達され、それらが加熱される。蒸気発生空間22c内の温度は温度計8により測定され、その測定値に基づいて上記加熱装置7の作動が制御される。

【0133】その後、水などの凝縮剤の飽和蒸気を得られるまで、改質塔22を適切な時間静置する。飽和蒸気を得るためには、少なくとも上記の加圧を行えばよく、加熱は必要に応じて補助的に行えばよい。これは、以下に示す他の各例においても同様である。上述した各動作については、図示しないが、マイクロコンピュータ等の制御手段により、検出された各温度や粒子径、個数濃度、圧力などの検出値に基づいて制御される。

【0134】以上の工程により、改質塔22内には、凝縮剤の飽和蒸気を得られる。この状態では、凝縮剤の蒸気が液状粒子の周囲を取りまくように存在している。次に、改質塔22内を断熱的に常圧まで減圧して、凝縮剤の飽和蒸気を過飽和状態にする。この際には、加圧減圧用配管71のバルブ70を開いて改質塔22内を大気に開放することにより、蒸気発生空間22c内における凝縮剤の飽和蒸気を断熱膨張させる。

【0135】これにより、液状粒子を含む蒸気発生空間22cにおいて、凝縮剤の飽和蒸気が過飽和状態となり、液状粒子の表面にて凝縮剤蒸気の凝縮反応が生じる。この結果、液状粒子の表面に液膜が生成され、前述したように改質された親水性粒子が析出する。バルブ70は、断熱膨張後、直ちに閉じる。

【0136】析出した親水性粒子は、改質塔22から外部に、光学測定装置3Aおよび粒子取出管5を介して回収され、前述と同様に洗浄され、乾燥されて用いられる。このような回収の際には、粒子供給管4および粒子排出管41の各バルブ80・40を開き、例えば、粒子供給管4から改質塔22内に清浄気体を導入し、改質塔22の蒸気発生空間22c内の親水性粒子を、粒子排出管41から排出して、蒸気発生空間22c内を清浄気体と置換することにより行う。

【0137】また、液状粒子を、粒子供給管4を介して、蒸気発生空間22c内に供給（導入）するとき、粒子供給管18内を通過する液状粒子を、必要に応じて、冷却装置19にて予め冷却してもよい。あるいは、噴霧装置10の前段に冷却装置19を設け、不活性ガスを予め冷却することにより、蒸気発生空間22c内に供給さ

れる液状粒子を予め冷却しておいてもよい。

【0138】〔製造装置5〕図8に示す親水性粒子の製造装置21dは、上記記載の製造装置21の一変形例である。尚、製造装置21dにおける、上記記載の製造装置21・21a・21b・21cと同一の機能を有する部材については、図8において、同一の部材番号を付与して、その説明を省いた。

【0139】製造装置21dの各構成については、製造装置21dを用いた親水性粒子の製造方法を説明することにより、それらの説明とする。まず、上記製造方法では、蒸気発生空間22cの処理空間容積を大きくするように、加圧減圧用ピストン75のピストン75aをクランク部75bによって下げ、改質塔22の蒸気発生空間22c内に、噴霧装置10から粒子供給管4を介して搬送された液状粒子を、例えばエアロゾルとして粒子導入口4aから、また、水等の凝縮剤を、蒸気として凝縮剤導入口72から、それぞれ導入する。

【0140】したがって、この場合、粒子導入口4aおよび凝縮剤導入口72の各バルブ80・74は開けておき、粒子取出管5のバルブ40は閉じておく。また、蒸気発生空間22cの下部においては、ピストン75aが往復移動して、蒸気発生空間22c内を加圧・減圧できるようにシリンダー部の形状となっている。

【0141】続いて、ピストン75aが最下位置にまで下がった後、各バルブ80・74を閉じて、蒸気発生空間22cを密閉状態とする。次に、蒸気発生空間22cにて凝縮剤蒸気の飽和蒸気を得るため、蒸気発生空間22cを加圧すると共に、加熱する。加圧は、ピストン75aを上げることに伴う。この加圧においては、改質塔22の蒸気発生空間22c内を常圧より高い所定の圧力に昇圧する。蒸気発生空間22c内の圧力は、圧力計60により計測され、圧力調節器50によって所定の圧力に設定される。

【0142】加熱は、加熱装置7を用いて行う。加熱装置7が作動すると、ヒータ7aから発生する熱が外壁部2b、内壁部2aおよび蒸気発生空間22cに加わり、それらが加熱される。蒸気発生空間22c内の温度は温度計8により測定され、その測定値に基づいて上記加熱装置7の作動が制御される。

【0143】その後、水などの凝縮剤の飽和蒸気を得られるまで、改質塔22を適切な時間静置する。飽和蒸気を得るためには、少なくとも上記の加圧を行えばよく、加熱は必要に応じて補助的に行えばよい。上述した各動作については、図示しないが、マイクロコンピュータ等の制御手段により、検出された各温度や粒子径、個数濃度、圧力などの検出値に基づいて制御される。

【0144】以上の工程により、改質塔22内には、凝縮剤の飽和蒸気を得られる。この状態では、凝縮剤の蒸気が液状粒子の周囲を取りまくように存在している。次に、改質塔22内を断熱的に常圧まで減圧して、凝縮剤

の飽和蒸気を過飽和状態にする。この際には、ピストン75aを最下位置（初期位置）まで下げることによって蒸気発生空間22c内における凝縮剤の飽和蒸気を断熱膨張させる。

【0145】これにより、液状粒子を含む蒸気発生空間22cにおいて、凝縮剤の飽和蒸気が過飽和状態となり、液状粒子の表面にて凝縮剤蒸気の凝縮反応が生じる。この結果、液状粒子の表面に液膜が生成されることによって、前述したように改質された親水性粒子が析出する。上記親水性粒子の粒径については、光学測定装置3Aにて測定される。

【0146】析出した親水性粒子は、改質塔22から外部に、粒子取出管5および粒子排出管41を介して回収され、前述と同様に洗浄され、乾燥されて用いられる。このような回収は、粒子導入口4aおよび凝縮剤導入口72の各バルブ80・74を閉じる一方、粒子取出管5のバルブ40を開けておき、ピストン75aを最下位置から最上位置まで上げることに伴う。

【0147】なお、上記では、凝縮剤を蒸気として凝縮剤導入口72から導入する例を挙げたが、蒸気発生空間（処理空間）22cに面する、改質塔22の内壁部2aの少なくとも一部を多孔質材料で構成し、その多孔質材料に予め凝縮剤を付着・含浸させ、加熱装置7を用い、蒸気発生空間22cにて飽和蒸気を発生させてもかまわない。

【0148】また、液状粒子を、粒子供給管4を介して、蒸気発生空間22c内に供給（導入）するとき、粒子供給管18内を通過する液状粒子を、必要に応じて、冷却装置19にて冷却してもよい。あるいは、噴霧装置10の前段に冷却装置19を設け、不活性ガスを予め冷却することにより、蒸気発生空間22c内に供給される液状粒子を予め冷却しておいてもよい。

【0149】以上の説明より明らかなように、上記例示の製造装置21～21dによれば、従来のパッチ式による製造装置等と比較して、使用する薬品の量を抑制し、かつ、連続処理を行うことが出来る。また、上記液状粒子ならびに親水性粒子を気体を用いて搬送できることにより、装置構成および操作が簡素化され、より短時間で親水性付与処理をおこなうことが可能となる。さらに、製造された親水性粒子が帯電・集合することがないので、親水性粒子の分離工程を省略することができ、加えて、小さな粒子径を有する親水性粒子や略均一の粒子径を有する親水性粒子を安価に製造することができる。

【0150】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0151】〔実施例1〕始めに、図1に示す製造装置21を用いて疎水性物質の親水化処理を行う方法を、具体的に説明する。尚、他の製造装置21a～21d（図

2、図6、図7、図8参照)を用いた場合でも同様の条件で、疎水性物質の親水化処理を行うことができることは言うまでもない。

【0152】疎水性物質としては、顔料 C. I. Pigment Red 2 を用い、該顔料 1 g を 9.8% 硫酸 (濃硫酸) 7.5 ml と 9.6% クロロスルホン酸 1.5 ml との混合溶液よりなる 90 ml の酸性液に溶解させ、2 時間程度静置して溶液 1.4 を調製した。続いて、溶液 1.4 を噴霧装置 1.0 に投入した。

【0153】一方、蒸気発生部 2.2 a の貯留部 2.2 c に水 2.0 を貯留した後、改質塔 2.2 を閉じ、加熱装置 7 を用いて蒸気発生部 2.2 a を常圧で 50℃ に加熱することにより、水蒸気を発生させた。

【0154】次に、噴霧装置 1.0 にて溶液 1.4 よりなる液状粒子を形成した後に、該液状粒子を冷却装置 1.9 にて冷却し、粒子供給管 1.8・4 を介して混合管 2.9 内部に導入した。尚、混合管 2.9 内部に導入された液状粒子の温度は、該混合管 2.9 内部に形成された水蒸気の温度より低くなっている。

【0155】これにより、混合管 2.9 内部では、液状粒子の表面に水が凝縮されて液状粒子に含まれている親水性物質 (スルホン化された顔料) が析出し、本発明にかかる親水性粒子 (親水化処理が施された顔料粒子、以下、単に顔料粒子と称する) が生成した。得られた顔料粒子は粒子取出管 5 を介して改質塔 2.2 内部から取り出され、回収された。その後、顔料粒子を超純水にて充分に洗浄した。

【0156】続いて、親水化処理前の顔料と処理後の顔料粒子とを、別々に超純水に投入して攪拌し、水に対する濡れ性の評価を行った。親水化処理前の顔料は疎水性であるので超純水に濡れることなく水面上に浮遊し。これに対し、処理後の顔料粒子、すなわち、本発明にかかる顔料粒子は、少なくともその表面に親水性が付与されている (スルホン酸基が導入されている) ため、水に対する濡れ性に優れている。また同時に、顔料本来の性質である疎水性をも有しているために、溶解することなく超純水中に一樣に分散した。

【0157】上述したプロセスを複数回行い、処理後の顔料粒子の水に対する濡れ性を調べたところ、各回とも同様の結果が得られた。また、処理後の顔料粒子の色相を処理前の顔料と比較したところ、両者に差は見られず、また処理後、日数 (30 日) が経過しても非常に安定な色相を保つことが確認された。

【0158】〔実施例 2〕上記実施例 1 において、水 2.0 に代えて水を含んでなる混合溶液を用い、過飽和蒸気中に占める水蒸気の量 (体積) を 10%、15%、50% となるよう調整した以外は、実施例 1 と同様の方法にて疎水性物質の親水化処理を行い本発明にかかる親水性粒子 (親水化処理が施された顔料粒子、以下、単に顔料粒子と称する) を製造した。

【0159】続いて、上記方法により得られた顔料粒子と親水化処理前の顔料 (原料となった顔料 C. I. Pigment Red 2) とを、別々に超純水に投入して攪拌し、水に対する濡れ性の評価を行った。親水化処理前の顔料は疎水性であるので水に濡れることなく水面上に浮遊した。これに対し、処理後の顔料粒子はいずれも、少なくともその表面に親水性が付与されている (スルホン酸基が導入されている) ため、水に対する濡れ性に優れている。また同時に、顔料本来の性質である疎水性をも有しているために、溶解することなく水中に一樣に分散した。

【0160】〔実施例 3〕疎水性物質として、黄色系顔料 Fast Yellow F5G (山陽色素株式会社製) を用いた以外は、上記実施例 1 と同様の方法にて黄色系顔料の親水化処理を行い本発明にかかる親水性粒子 (親水化処理が施された黄色系顔料粒子、以下、単に顔料粒子と称する) を製造した。尚、上記黄色系顔料は、モノアゾ構造を有するものである。

【0161】続いて、上記方法により得られた顔料粒子表面と処理前の黄色系顔料表面とについて赤外吸収スペクトルの測定を行った。この結果、図 9 (b) に矢印にて示すように、処理前には存在しなかった (図 9 (a) 参照) スルホン酸基が確認された。

【0162】続いて、上記顔料粒子と親水化処理前の顔料とを、別々に超純水に投入して攪拌し、水に対する濡れ性の評価を行った。親水化処理前の顔料は疎水性であるので水に濡れることなく水面上に浮遊し、時間の経過につれ、水面上で互いに凝集した。これに対し、処理後の顔料粒子は、溶解することなく水中に一樣に分散した。すなわち、上記顔料粒子は、少なくともその表面に親水性が付与されている (スルホン酸基が導入されている) ため、水に対する濡れ性が向上することが認められた。また、処理後の顔料粒子の色相を処理前の顔料と比較したところ、両者に差は見られず、また処理後、日数 (30 日) が経過しても非常に安定な色相を保つことが確認された。

【0163】〔実施例 4〕疎水性物質としての顔料/C. I. Pigment Red 2 を酸性液に溶解させて静置する時間を 0.5 時間程度とした以外は、上記実施例 1 と同様の方法にて本発明にかかる親水性粒子 (親水化処理が施された顔料粒子、以下、単に顔料粒子と称する) を製造した。

【0164】続いて、上記方法により得られた顔料粒子を、超純水に投入して攪拌し、水に対する濡れ性の評価を行った。顔料粒子は、少なくともその表面に親水性が付与されている (スルホン酸基が導入されている) ため、水に対する濡れ性に優れている。また同時に、顔料本来の性質である疎水性をも有しているために、溶解することなく水中に一樣に分散した。

【0165】〔実施例 5〕酸性溶液として 40% 硫酸水

溶液 75 ml と 40% クロロスルホン酸 15 ml との混合溶液を用いた以外は、上記実施例 1 と同様の方法にて本発明にかかる親水性粒子（親水化処理が施された顔料粒子、以下、単に顔料粒子と称する）を製造した。

【0166】続いて、上記方法により得られた顔料粒子を、超純水に投入して攪拌し、水に対する濡れ性の評価を行った。顔料粒子は、少なくともその表面に親水性が付与されている（スルホン酸基が導入されている）ため、水に対する濡れ性に優れている。また同時に、顔料本来の性質である疎水性をも有しているために、溶解することなく水中に様に分散した。

【0167】

【発明の効果】本発明の請求項 1 記載の親水性粒子の製造方法は、以上のように、疎水性物質に親水性を付与すべく、該疎水性物質を酸性液に溶解してなる溶液を粒子状にした後、該粒子を水蒸気を含む蒸気と接触させるとともに、該蒸気の過飽和雰囲気を形成し、該粒子の表面に水を凝縮させる親水性粒子の製造方法において、上記酸性液が硫酸とクロロスルホン酸とを含んでなり、さらに、前記酸性液における硫酸とクロロスルホン酸との体積比が 20 : 1 から 1 : 20 の範囲にある方法である。

【0168】上記の方法によれば、酸性液が化学的に安定し、その結果、疎水性物質の親水化処理の再現性、および、疎水性物質が顔料である場合には親水化処理後の疎水性物質（親水性粒子）の色相の安定化が可能となる。すなわち、親水性粒子の親水化の度合いのばらつきや、原料となる疎水性物質（顔料）と比較した場合の色相の変化を抑制することが可能となる。

【0169】また、従来の方法とは異なり、攪拌翼等の攪拌装置を用いて粒子を攪拌する工程を必要としないので、製造された親水性粒子が摩擦等によって帯電するおそれが無い。

【0170】さらに、水蒸気を含む蒸気を発生させることのできる装置を用いるので、簡便な装置および操作で短時間で処理することができる。さらに、親水性粒子が析出によって形成されるので、得られる親水性粒子の粒子径が、用いた疎水性物質の粒子径に左右されず、また、該親水性粒子の粒子径を比較的小さくかつ揃えることができる。

【0171】すなわち、上記の方法によれば、粒子を帯電させることなく、しかも、簡便な装置および操作で短時間でかつ安価に、粒子径が比較的小さくかつ揃った親水性粒子を製造することができる。さらには、疎水性物質から親水性粒子を安定に再現性良く製造することが可能であり、かつ、親水性付与処理前後で変色を起こすことなく、親水性顔料粒子を製造することができるという効果を奏する。

【0172】本発明の請求項 2 記載の親水性粒子の製造方法は、以上のように、請求項 1 記載の方法において、

上記過飽和雰囲気に占める水蒸気の体積が、10%以上である方法である。

【0173】上記の方法によれば、すべての液状粒子表面に安定して水を凝縮させることができるので、親水性粒子を制御性よく安定して製造することができるという効果を、請求項 1 記載の方法による効果に加えて奏する。

【0174】本発明の請求項 3 記載の親水性粒子の製造方法は、以上のように、請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載の方法において、上記疎水性物質が顔料である方法である。

【0175】上記の方法によれば、親水性を備えた顔料粒子を安定に、かつ、簡便に製造することができるという効果を、請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載の方法による効果に加えて奏する。

【0176】本発明の請求項 4 記載の親水性粒子の製造方法は、以上のように、請求項 3 記載の方法において、上記顔料がアゾ構造を有するものである方法である。

【0177】上記の方法によれば、化学的に安定で、親水化処理前後の顔料の色相変化が少ない親水性粒子（顔料粒子）を製造することができる。特に、顔料が黄色系のもの（黄色系顔料）である場合には、親水化処理前後の顔料の色相変化を抑制することができるという効果を、請求項 3 記載の方法による効果に加えて奏する。

【0178】本発明の請求項 5 記載の親水性粒子の製造方法は、以上のように、請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の方法において、水蒸気を含む蒸気を断熱膨張することにより、該蒸気の過飽和雰囲気が形成される方法である。

【0179】上記の方法によれば、簡便な装置および操作で水蒸気を含む蒸気の過飽和雰囲気を形成することができるという効果を、請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の方法による効果に加えて奏する。

【0180】本発明の請求項 6 記載の親水性粒子の製造方法は、以上のように、請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の方法において、水蒸気を含む蒸気が冷却されることにより、該蒸気の過飽和雰囲気が形成される方法である。

【0181】上記の方法によれば、簡便な装置および操作で水蒸気を含む蒸気の過飽和雰囲気を形成することができるという効果を、請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の方法による効果に加えて奏する。

【0182】本発明の請求項 7 記載の親水性粒子の製造方法は、以上のように、請求項 6 記載の方法において、水蒸気を含む蒸気と、該蒸気より低い温度を有する上記粒子とを接触させることにより、該蒸気が冷却される方法である。

【0183】上記の方法によれば、水蒸気を含む蒸気と、該蒸気より低い温度を有する上記粒子とを接触させる（混合する）ことにより、該蒸気が冷却されてその過

飽和雰囲気形成される。すなわち、水蒸気を含む蒸気を直接的に冷却することなく該蒸気の過飽和雰囲気を形成することができるという効果を、請求項 6 記載の方法による効果に加えて奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の親水性粒子の製造方法に好適に供される製造装置の一例を示す概略図である。

【図 2】本発明の親水性粒子の製造方法に好適に供される製造装置の他の例を示す概略図である。

【図 3】本発明の親水性粒子の製造方法に好適に供される製造装置に用いる造粒装置の一変形例を示す概略断面図である。

【図 4】本発明の親水性粒子の製造方法に好適に供される製造装置に用いる造粒装置の他の変形例を示す概略断面図である。

【図 5】本発明の親水性粒子の製造方法に好適に供される製造装置に用いる造粒装置のさらに他の変形例を示す概略断面図である。

【図 6】本発明の親水性粒子の製造方法に好適に供される製造装置のさらに他の例を示す概略図である。

【図 7】本発明の親水性粒子の製造方法に好適に供される製造装置のさらに他の例を示す概略図である。

【図 8】本発明の親水性粒子の製造方法に好適に供される製造装置のさらに他の例を示す概略図である。

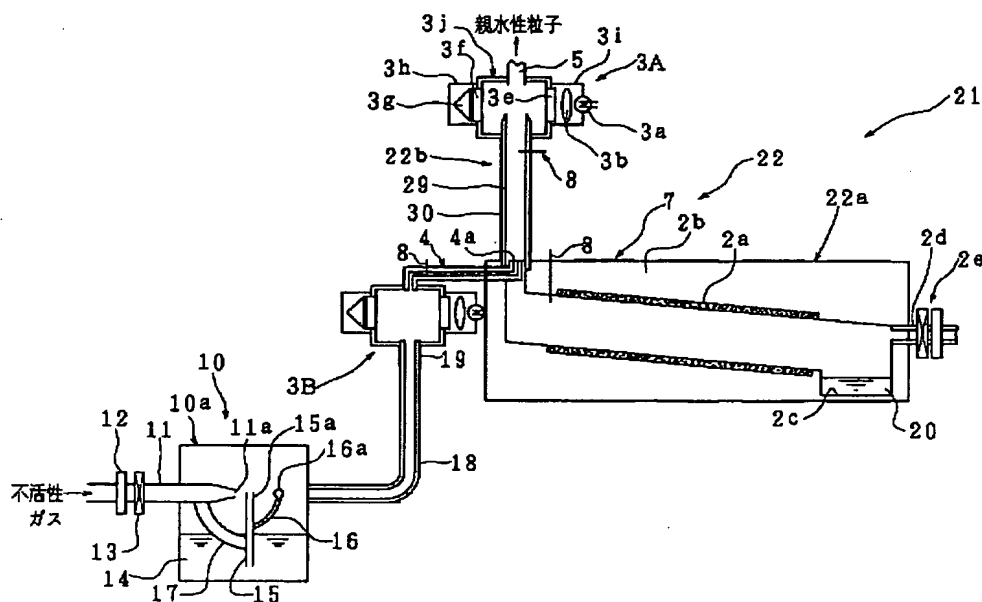
【図 9】(a) は、親水性付与処理前（未処理）の黄色系顔料の赤外吸収スペクトルを示すグラフであり、

(b) は、親水性付与処理後の黄色系顔料の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

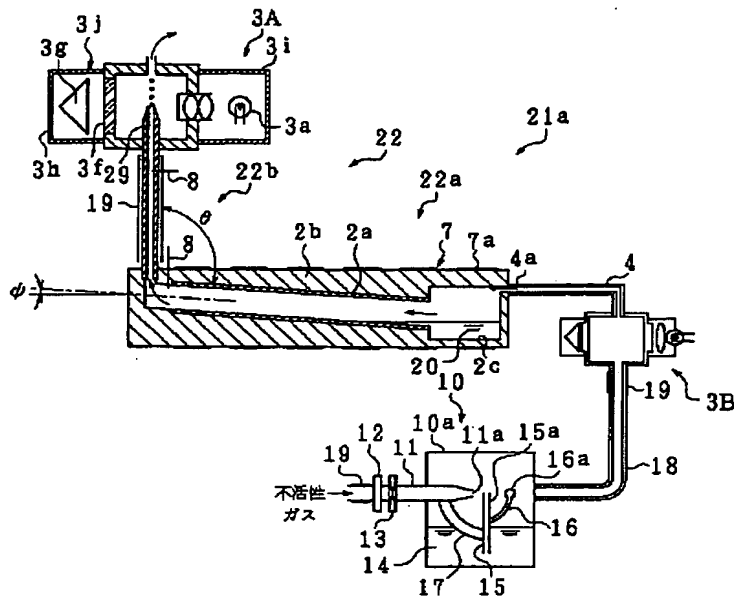
【符号の説明】

1 4 溶液

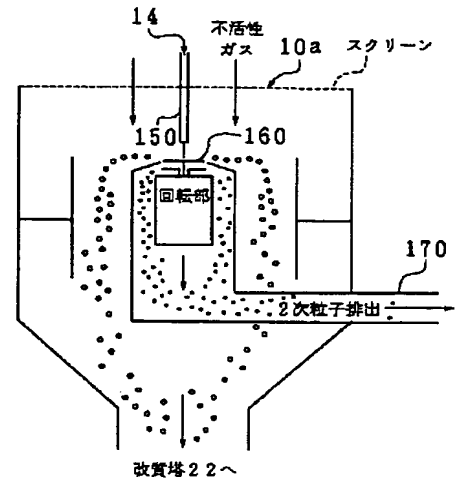
【図 1】



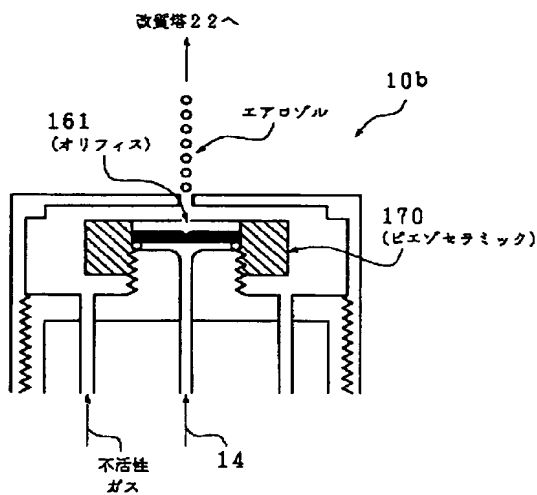
【図 2】



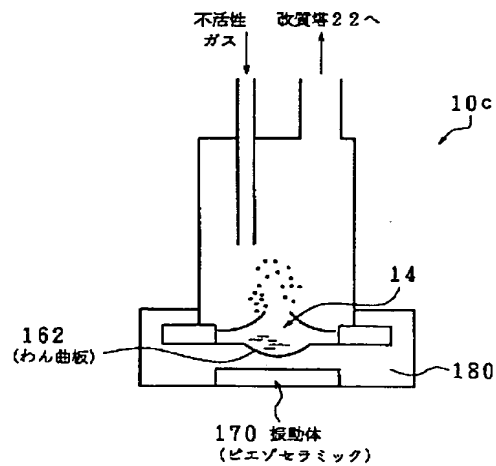
【図 3】



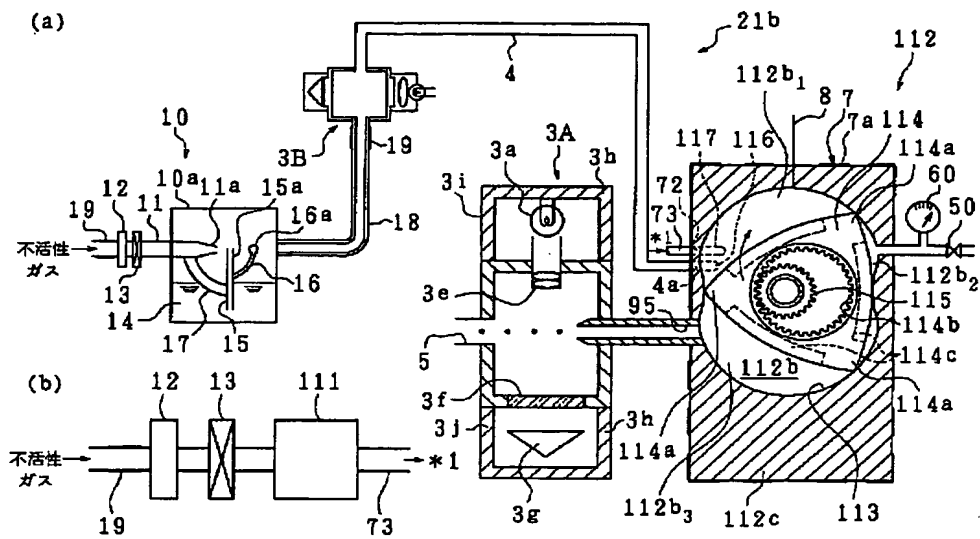
【図 4】



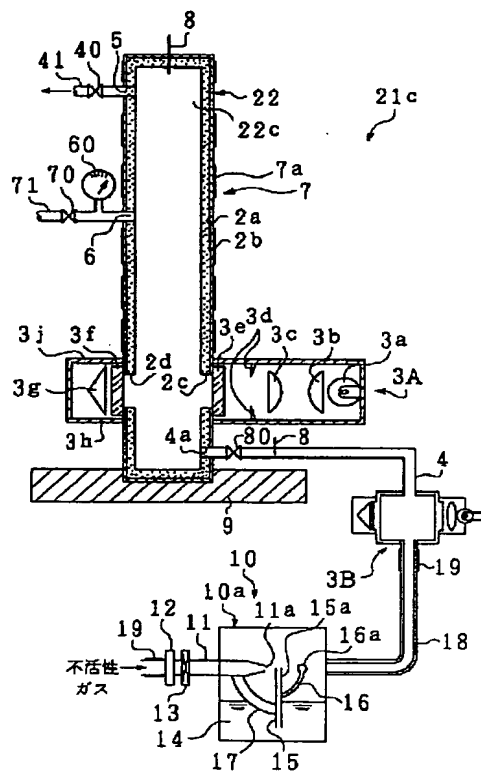
【図 5】



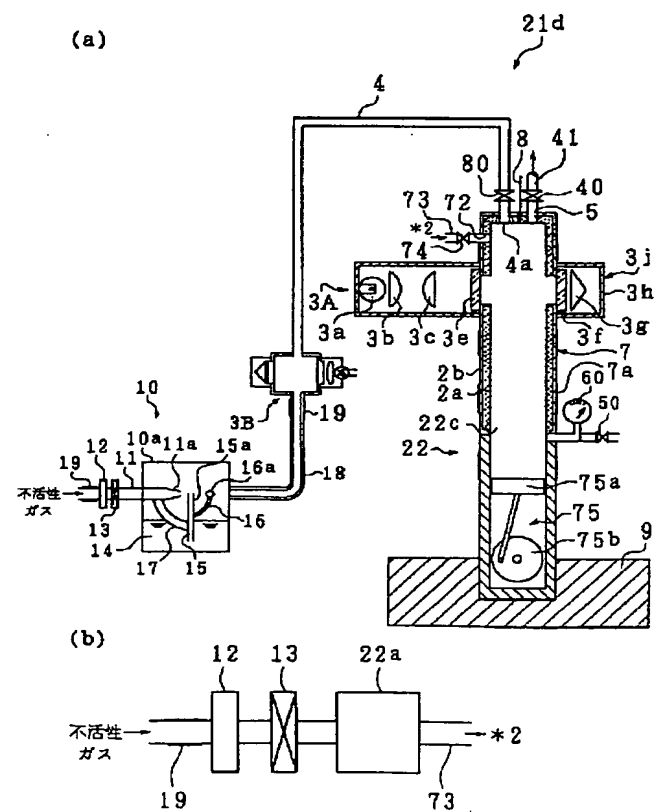
【図6】



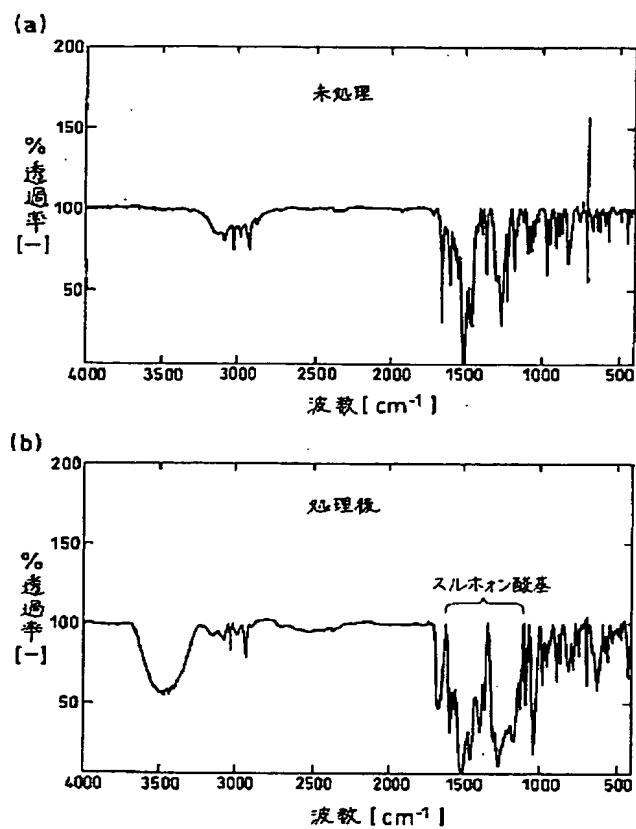
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72) 発明者 和薬 健二郎
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72) 発明者 湯原 真博
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内